

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09316422 A**(43) Date of publication of application: **09.12.97**

(51) Int. Cl.

**C09J175/04
B29C 63/02**(21) Application number: **08156159**(22) Date of filing: **28.05.96**(71) Applicant: **NIPPON POLYURETHANE IND CO
LTD**(72) Inventor: **MORIKAWA YUKIHIRO
SASAHARA TOSHIAKI
KONISHI SHIN**(54) **ADHESIVE COMPOSITION FOR LAMINATE AND
PRODUCTION OF LAMINATED FILM USING THE
SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive composition for a laminate capable of finishing a curing reaction at a normal temperature in a short time and excellent in productivity and operability, and to prepare a laminated film using the adhesive composition for the laminate.

SOLUTION: This adhesive composition for laminate comprises (A) an organic compound having a functional group reactive with isocyanate group, (B) an organic isocyanate compound, (C) a catalyst, and as necessary, (D) a coupling agent. The organic compound A is obtained by reacting (a) a polyisocyanate component with (b) an isocyanate group-reactive component. Furthermore, the objective laminated film is prepared by using the adhesive composition for the laminate.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 3 1 6 4 2 2

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/04	J F B		C 0 9 J 175/04 J F B	
B 2 9 C 63/02			B 2 9 C 63/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4

F D

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-156159

(22) 出願日 平成8年(1996)5月28日

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 森川 幸弘

神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37

(72) 発明者 笹原 俊昭

神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-42-16

(72) 発明者 小西 伸

神奈川県藤沢市遠藤1893-8

(74) 代理人 弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

(54) 【発明の名称】 ラミネート用接着剤組成物、およびそれを用いたラミネートフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 常温下、短時間で硬化反応を完了することが可能で、生産性、作業性に優れたラミネート用接着剤組成物、およびこのラミネート用接着剤組成物を用いたラミネートフィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】 イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) と、有機イソシアネート化合物 (B) と、触媒 (C) と、必要に応じてカップリング剤 (D) とからなるラミネート用接着剤組成物である。この有機化合物 (A) は、ポリイソシアネート成分 (a) とイソシアネート基反応性成分 (b) とを反応させて得られるものである。また、このラミネート用接着剤組成物を使用したラミネートフィルムの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) と、有機イソシアネート化合物 (B) と、触媒 (C) とからなるラミネート用接着剤組成物であって、

前記のイソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) が、ポリイソシアネート成分 (a) とイソシアネート基反応性成分 (b) とを反応させて得られる有機化合物であること、を特徴とする前記ラミネート用接着剤組成物。

【請求項 2】 イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) と、有機イソシアネート化合物 (B) と、触媒 (C) と、カップリング剤 (D) とからなるラミネート用接着剤組成物であって、

前記のイソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) が、ポリイソシアネート成分 (a) とイソシアネート基反応性成分 (b) とを反応させて得られる有機化合物であること、を特徴とする前記ラミネート用接着剤組成物。

【請求項 3】 前記イソシアネート基反応性成分 (b) がロジンポリオール (b 1) を含有する請求項 1 または 2 に記載のラミネート用接着剤組成物。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 に記載のラミネート用接着剤組成物を第 1 のフィルムに塗布して乾燥させた後、これに第 2 のフィルムをはりあわせて常温でエージングすること、を特徴とするラミネートフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルムのラミネートに好適な接着剤組成物、およびそれを用いたラミネートフィルムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、包装方法として、その強度、商品保護性、包装時の作業適性、包装による宣伝効果、プラスチック材料の大量、安価な供給による包装コストの低減等の理由から、複合フレキシブルパッケージングが著しく発展してきている。このようなフィルムのラミネートに用いられる接着剤としては、接着性能や耐寒、耐熱性に優れている点、各種プラスチック、金属箔等の基材への適応範囲の広さ等から、一般には、水酸基等の活性水素基を有する主剤とイソシアネート基を有する硬化剤からなる二液型ポリウレタン系接着剤が主流となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現在の二液型ポリウレタン系ラミネート用接着剤は、接着後の接着剤の硬化反応が非常におそいため、いわゆるエージングと称する硬化促進工程を必要とする。具体的にいえば、ラミネート加工したフィルムを 35～60℃の保温

室にて 3～5 日間程度保管してエージングすることにより接着剤を硬化させることが必要となってくる。この際、エージング条件によって接着剤の硬化の度合いが変わってくるため、ラミネートフィルムの接着強度に影響を及ぼすことがあり、エージングが不十分な場合には、接着剤の硬化不良によるデラミネーション（層剥離）を引き起こすことがある。特に脂肪族ポリウレタン系接着剤では、この硬化反応にかなり長時間を要する。したがって、このようなエージング工程は、ドライラミネーションプロセスにおいて不可欠の工程であり、エージング用の保温室設置のための設備投資およびその後の保温のためのユーティリティー等の費用が必要であった。本発明は、常温下、短時間で硬化反応を完了することが可能である、生産性、作業性に優れたラミネート用接着剤組成物、およびこのラミネート用接着剤組成物を用いたラミネートフィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような従来の問題点を解決するために鋭意検討した結果、イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) と有機イソシアネート化合物 (B) と触媒 (C) と必要によりカップリング剤 (D) とからなる接着剤組成物が、フィルム同士の接着において、常温下、短時間で硬化反応を完了することが可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) と、有機イソシアネート化合物 (B) と、触媒 (C) とからなるラミネート用接着剤組成物であって、前記のイソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) が、ポリイソシアネート成分 (a) とイソシアネート基反応性成分 (b) とを反応させて得られる有機化合物であることを特徴とする前記ラミネート用接着剤組成物である。

【0006】本発明は、イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) と、有機イソシアネート化合物 (B) と、触媒 (C) と、カップリング剤 (D) とからなるラミネート用接着剤組成物であって、前記のイソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物 (A) が、ポリイソシアネート成分 (a) とイソシアネート基反応性成分 (b) とを反応させて得られる有機化合物であることを特徴とする前記ラミネート用接着剤組成物である。

【0007】本発明は、前記イソシアネート基反応性成分 (b) がロジンポリオール (b 1) を含有する前記の各ラミネート用接着剤組成物である。

【0008】また本発明は、前記の各ラミネート用接着剤組成物を第 1 のフィルムに塗布して乾燥させた後、これに第 2 のフィルムをはりあわせて常温でエージングすること、を特徴とするラミネートフィルムの製造方法であ

る。

【0009】

【発明の実施の形態】まず、本発明において必須成分であるイソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物(A)について述べる。この有機化合物(A)は、ポリイソシアネート成分(a)と、イソシアネート基反応性成分(b)とを、好ましくはイソシアネート基の当量/イソシアネート基と反応しうる官能基の当量の比率0.50~0.98で反応させて得られる、イソシアネート基と反応しうる官能基を有する化合物である。この有機化合物(A)の数平均分子量は3000~6000、特に10000~40000であることが好ましい。

【0010】イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物(A)は、溶融状態、バルク状態、または必要に応じて、ポリウレタン工業において常用の不活性溶剤、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、フルフラール等の極性溶剤の1種または2種以上を使用して、好ましくは100℃以下で、上記の配合条件範囲で各成分を均一に混合し反応させて製造することができる。反応装置としては、上記の反応が達成できればいかなる装置でも良く、例えば、攪拌装置の付いた反応釜やニーダー、一軸または多軸押し出し反応機等の混合混練装置が挙げられる。反応を早く進めるため、触媒として、ポリウレタンやポリウレアの製造において常用されるジブチル錫ジラウレート等の金属触媒やトリエチルアミン等の三級アミン触媒を用いることもできる。

【0011】ポリイソシアネート成分(a)としては、1種または2種以上のポリイソシアネートモノマーの他に、そのポリメリック体を含むポリイソシアネート化合物などが挙げられる。例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-

1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HDIと略称する)、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIと略称する)、水添化トリレンジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等のジイソシアネート、および前記ジイソシアネートのビウレット体、ダイマー体、トリマー体、ダイマー・トリマー体、ウレトンイミン変性体などのポリメリック体や、2官能以上のポリオール等と前記のジイソシアネートあるいはそのポリメリック体との反応で得られるポリイソシアネートのアダクト体が適当である。

【0012】イソシアネート基反応性成分(b)は、イソシアネート基と反応しうる官能基を含有する化合物であり、イソシアネート基と反応しうる活性水素基を含有する化合物が好ましい。具体的には、水の他に、ポリオール、アミノ基等含有ポリアミン、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ロジン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール等の中から選択した1種または2種以上を含むものが好ましい。

【0013】このポリオールの例としては、ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテル・エステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ロジンポリオール(b1)等のポリウレタン工業において公知のポリオール類が挙げられる。具体的には例えば、公知のコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のジカルボン酸、それらの酸エステル、酸無水物等と、エチレングリコール(以下EGと略称する)、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール(以下1,2-PGと略称する)、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール(以下NPGと略称する)、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、あるいはビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等のグリコールまたはトリオール、あるいは、ヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロン

ジアミン、モノエタノールアミン、イソプロパノールトリアミン等のジアミン、トリアミンまたはアミノアルコール等単独、またはこれらの混合物との脱水縮合反応で得られるポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオールが挙げられる。さらに、 ϵ -カプロラクトン、アルキル置換 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキル置換 δ -バレロラクトン等の環状エステル（すなわちラクトン）モノマーの開環重合により得られるラクトン系のポリエステルポリオールがある。

【0014】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール等が挙げられる。ポリエーテル・エステルポリオールとしては、これらのポリエーテルポリオールと前記したジカルボン酸や酸無水物等とから製造されるものが挙げられる。ポリカーボネートポリオールは、例えば、ヘキサングリコール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等とジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等との反応から得られ、具体的な商品としては、日本ポリウレタン工業（株）製のニッポラン980、ニッポラン981等が挙げられる。

【0015】また、前記ポリエステルポリオールの原料として挙げた単分子グリコールまたはトリオール、すなわち、EG、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-PG、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、NPG、1, 8-オクタングリコール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサ-1, 4-ジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロールあるいはビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等も前記ポリオールとして本発明において用いることができる。

【0016】前記アミノ基等含有ポリアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、イソホロンジアミン等の単分子ジアミン、トリアミン、芳香族ジアミン、及びポリエーテルの末端がアミノ基となったポリエーテルポリアミン等が挙げられる。また、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール等は、一般にポリウレタン工業において公知のもので、活性水素基などのイソシアネート基と反応しうる官能基を1個以上好ましくは2個以上含有するものであれば、イソシアネート基反応性成分（b）の全部または一部として使用することができる。

【0017】これらのイソシアネート基反応性成分（b）の分子量は18~20, 000が好ましく、特

に、水と分子量400~10, 000のものが好ましい。分子量が大きすぎると、ウレタン基等の導入量が減少して、イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物の強靱性や強い凝集力が減少し好ましくない。分子量が小さすぎると、イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物が脆くなる傾向があり好ましくない。この分子量は用途により適当に選択する必要があり、耐熱性や凝集エネルギーを高めるには低分子量のものをを用いることが好ましい。

【0018】また、基材フィルムとの接着性能を考慮した場合、テレフタル酸、イソフタル酸等を用いた芳香族系ポリエステルポリオールや、アジピン酸を用いたポリエステルポリオールが好適である。

【0019】接着性能を考慮した場合更に好適であるのは、ロジンポリオール（b1）をイソシアネート基反応性成分（b）の一部または全部として用いた場合である。ロジンポリオール（b1）はイソシアネート基と反応しうる官能基を有するものであり、ロジンと多価アルコールから得られるロジンエステル（特開平2-155978号公報参照）や、エポキシ化合物とロジンから得られるロジンエステル（特開平5-155972号公報参照）が挙げられる。また、ロジン骨格を有するポリエーテルも好ましい。これらの中でも特に、ジエポキシ化合物1分子と水添、不均化し精製したロジン類2分子とからなるロジンエステル（特開平5-263059号公報参照）はイソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物分子中への導入が容易であり、生成するこの有機化合物の分子量制御が容易であるため好ましい。これらロジンポリオール（b1）としては、具体的には荒川化学工業（株）製のKE-601、KE-615-3、KE-622、KE-623、KE-624等が挙げられる。

【0020】本発明において必須成分である有機イソシアネート化合物（B）としては、ポリイソシアネート成分（a）として前述した化合物などを使用することができるが、具体的には、日本ポリウレタン工業（株）製のコロネートL、コロネート3041、コロネートHL、コロネートHX等が挙げられる。この有機イソシアネート化合物（B）の配合量は、前記有機化合物（A）の固形分100重量部に対して、固形分換算で1~30重量部、特に3~15重量部とするのが好ましい。

【0021】次に、本発明において必須成分である触媒（C）について述べる。触媒（C）は、エステル交換触媒、ウレタン化触媒、ブロックイソシアネート解離触媒、イソシアヌレート化触媒等として一般的に知られているものを含み、具体的には、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート等の錫系触媒、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミ

ン、N-メチルモルホリン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5, 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7 (以下DBUと略称する)、これらアミン系触媒のボラン塩、DBUフェノール塩、DBUオクチル酸塩、DBU炭酸塩等の各種アミン塩系触媒、ナフテン酸マグネシウム、ナフテン酸鉛、 CH_3COOK などのカルボキシレート類、トリエチルホスフィン、トリベンジルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、 CH_3ONa などのアルコキシド類、亜鉛系有機金属触媒等が挙げられる。これらのうち触媒効果と添加後の接着剤組成物の安定性の点等を考慮すると、DBU及びDBUの各種酸塩が好適に使用できる。硬化速度は、添加される触媒の種類や量等に大きく依存しているが、これらを適切に選択することにより、室温付近の温度域、好ましくは15～35℃でも実用的な硬化速度を得ることが可能となる。しかし、例えば触媒添加量がイソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物(A)の固形分に対し0.01重量%を下まわる場合は、触媒添加による硬化反応の促進効果があらわれにくく、また、5.00重量%を上まわる場合は、硬化速度が早すぎて塗工が困難になったり、硬化後の接着剤の加水分解を促進する恐れがある等の弊害があるため好ましくない。したがって、イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物(A)の固形分に対する触媒の添加量は、0.01～5.00重量%、特に0.05～2.00重量%とするのが望ましい。

【0022】本発明において用いることのできるカップリング剤(D)としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物(A)の固形分100重量部に対するカップリング剤の添加量は、0.05～10.00重量部が好ましい。さらに好適であるのは0.1～5.00重量部である。ここに示された添加量は、カップリング剤の基材フィルム被覆面積と被覆効率および接着性能等を考慮した上で算出されたものである。

【0023】シランカップリング剤としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン化合物や、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン化合物や、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチルーγ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン化合物や、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシラン化合物などが好適に用いられる。

【0024】チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソ

プロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル)ビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチルアミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられ、具体的には、味の素(株)製のプレニアクトKR TTS、KR 46 B、KR 55、KR 41 B、KR 38 S、KR 138 S、KR 238 S、KR 338 X、KR 12、KR 44、KR 9 SA、KR 34 S等を好適に用いることができる。

【0025】アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられ、商品としては、味の素(株)製プレニアクトAL-M等を好適に用いることができる。

【0026】上記カップリング剤のうち、広範に用いられているポリエチレンテレフタレートフィルム、アルミニウムフィルム、ナイロンフィルム、ポリオレフィンフィルム等への接着力向上を考慮すると、エポキシシラン化合物、アミノシラン化合物、磷酸系チタネート等が好適である。中でも特に好適なものは、カップリング剤(D)としてはエポキシシラン化合物、触媒(C)としてはDBU及びDBUの各種酸塩を組み合わせる場合である。

【0027】本発明においてラミネートするのに用いるフィルムとしては、延伸ポリプロピレン、無延伸ポリプロピレン(以下CPPと略称する)、ポリエステル(以下PETと略称する)、ナイロン(以下NYと略称する)、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体(以下EVOHと略称する)、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、Al、Cuなどの金属箔、紙等、およびこれらにポリマーコーティングを施したフィルムが挙げられる。これらのフィルムは、ラミネートを行う前にコロナ放電処理などの適切な表面処理を行うことが接着力を向上させるうえで好ましい。また、ポリマーコートフィルムは、気泡発生、接着力低下等の問題が発生する可能性があるため、コーティングされているポリマーの種類、コーテ

イング量、表面特性等を事前に考慮しておく必要がある。

【0028】次にフィルムのラミネート方法について述べる。本発明のラミネート用接着剤組成物は、ドライラミネーション、ホットメルトラミネーション、エクストルージョンラミネーション等公知のラミネート方法にて用いることが可能である。そしてラミネートされたフィルムは、常温（好ましくは15～35℃）下で一定時間（好ましくは24時間以内）のエージングで硬化反応を完了することが可能である。このような本発明の方法により、2枚のフィルムがラミネートされたフィルムだけでなく、3枚以上のフィルムがラミネートされたものも製造することができる。

【0029】

【実施例】次に、本発明の実施例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定して解釈されるものではない。特にことわりのない限り、合成例、実施例および比較例中の部および％はそれぞれ「重量部」および「重量％」を意味する。

【0030】イソシアネート基と反応しうる官能基を有する有機化合物の合成

合成例1

攪拌機、温度計、窒素シール管および冷却器のついた反応器に、HDI100部と、ジメチルテレフタレート／セバシン酸＝1／1（モル比）およびEG／NPG＝3／7（モル比）から合成した数平均分子量2000のポリエステルポリオール1323部と、酢酸エチル1423部を加えて75℃で反応させた。4時間後、FT-IRによりイソシアネート基の吸収ピークが消失したことを確認して反応を終了し、（活性水素基を有する）ポリウレタン樹脂（以下同じ）を得た。これをPU-Aとする。

【0031】合成例2

攪拌機、温度計、窒素シール管および冷却器のついた反応器に、HDI100部と、イソフタル酸／アゼライン

酸＝1／1（モル比）および3-メチルー1,5-ペンタングリコール／1,2-PG＝8／2（モル比）から合成した数平均分子量2000のポリエステルポリオール（以下ポリオールAと略称する）1293部と、酢酸エチル1393部を加えて75℃で反応させた。4時間後、FT-IRによりイソシアネート基の吸収ピークが消失したことを確認して反応を終了し、ポリウレタン樹脂を得た。これをPU-Bとする。

【0032】合成例3

10 攪拌機、温度計、窒素シール管および冷却器のついた反応器に、HDI100部と、ポリオールA1035部と、ロジン含有ポリオールKE-601（荒川化学工業（株）製、水酸基価111、2KOHmg/g、酸価1.8KOHmg/g、数平均分子量1010）129部と、酢酸エチル1264部を加えて75℃で反応させた。4時間後、FT-IRによりイソシアネート基の吸収ピークが消失したことを確認して反応を終了し、ポリウレタン樹脂を得た。これをPU-Cとする。

【0033】合成例4

20 攪拌機、温度計、窒素シール管および冷却器のついた反応器に、IPDI100部と、ポリオールA720部と、ロジン含有ポリオールKE-615-3（荒川化学工業（株）製、水酸基価58、5KOHmg/g、酸価1.5KOHmg/g、数平均分子量2000）168部と、酢酸エチル988部を加えて75℃で反応させた。4時間後、FT-IRによりイソシアネート基の吸収ピークが消失したことを確認して反応を終了し、ポリウレタン樹脂を得た。これをPU-Dとする。

【0034】実施例1～5および比較例1～4

30 ラミネート用接着剤組成物の調製

ポリウレタン樹脂、有機イソシアネート化合物、触媒、およびカップリング剤を配合してラミネート用接着剤組成物を調製した。これらを表1に示す。

【0035】

【表1】